

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-186752

Int. Cl. ⁴ :	H 01 M 2/16 C 25 B 13/02 13/08
Sequence Nos. for Office Use:	P-6435-5H 6686-4K
Filing No.:	Sho 63[1988]-9258
Filing Date:	January 18, 1988
Publication Date:	July 26, 1989
No. of Claims:	3 (Total of 8 pages)
Examination Request:	Not filed

HYDROPHILIZED POLYOLEFIN POROUS FILM AND SEPARATOR FOR BATTERY

Inventors:	Katsuyo Tsuchiya Shiga Mfg., Toray Industries, Inc. 1-1-1 Sonoyama, Ootsu-shi, Shiga-ken Tachiya Ito Shiga Mfg., Toray Industries, Inc. 1-1-1 Sonoyama, Ootsu-shi, Shiga-ken Kenji Yabe Shiga Mfg., Toray Industries, Inc. 1-1-1 Sonoyama, Ootsu-shi, Shiga-ken
Applicant:	Torya Ind., Inc. 2-2-1 Muro-machi, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo

[There are no amendments to this patent.]

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 1[1989]-186752

Job No.: 543-97751

Ref.: 0769-04856

**Translated from Japanese by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA**

Claims

1. A hydrophilized polyolefin porous film characterized by the following facts: the porous film is made of a polyolefin resin; in the structure viewed from the cross section of the porous film with an average pore size in the range of 0.05-5 μm and a porosity of 50-85%, elliptical pores are layered randomly, and the number of layered elliptical pores present on the cross section in parallel with the maximum strength direction (layer density in the thickness direction) is 20 or more; the inner surfaces of the pores of the porous film are covered by a surfactant.
2. The hydrophilized polyolefin porous film described in Claim 1 characterized by the fact that the surfactant is at least one type selected from polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkylphenol ethers, fatty acid monoglycerides, and aliphatic amine salts.
3. A separator for batteries made of the hydrophilized polyolefin porous film described in Claim 1.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to a hydrophilized polyolefin porous film which can be used as a separator for electrolytic capacitors, electric double-layer capacitors, Li batteries, etc., and to a separator for batteries using the aforementioned porous film.

Prior art

Examples of hydrophilized porous films include the hydrophobic porous (polyolefin) film hydrophilized by covering part of or the entire inner surface of the pores of the hydrophobic film with polyethylene glycol (Japanese Kokai Patent Application No. 59[1974]-24732) and the hydrophilized hydrophobic film with a porosity in the range of 20-90 vol% and having at least part of the surfaces of the pores covered by a propylene glycol mono fatty acid ester (Japanese Kokai Patent Application No. 61[1986]-71803).

Problems to be solved by the invention

It is conventionally preferred to use a solvent with a high boiling point, such as propylene carbonate, γ -butyrolactone, or sulfolane, as the electrolyte of electrolytic capacitors and Li batteries. These solvents with a high boiling point, however have a surface tension as high as 30-40 dyne/cm. Therefore, the conventional hydrophilized porous films have poor wettability (impregnability) with respect to such electrolyte. Also, since the electrolyte retaining property is poor, the equivalent serial resistance (ESR) becomes high. In addition, since the coating film

adhesion between the surfactant and the porous film is poor, the surfactant tends to enter the electrolyte to diminish the hydrophilization effect.

The purpose of the present invention is to solve the aforementioned problems by providing a hydrophilized polyolefin porous film which can display excellent wettability with respect to electrolyte as well as excellent electrolyte retaining property when used as a separator for batteries and has strong coating film adhesion so that it is difficult for the surfactant to enter the electrolyte.

Means to solve the problems

In order to realize the aforementioned purpose, the present invention provides a hydrophilized polyolefin porous film characterized by the following facts: the porous film is made of a polyolefin resin; in the structure viewed from the cross section of the porous film with an average pore size in the range of 0.05-5 μm and a porosity of 50-85%, elliptical pores are layered randomly, and the number of layered elliptical pores present on the cross section in parallel with the maximum strength direction (layer density in the thickness direction) is 20 or more; the inner surfaces of the pores of the porous film are covered by a surfactant. The present invention also provides a separator for batteries made of the aforementioned porous film.

The polyolefin resin used in the present invention is the polymer or copolymer of ethylene, propylene, butene-1, methylbutene, methylpentene, or other α -olefins. Among them, it is preferred to use a homopolymer with excellent crystallinity and high stereoregularity. However, if necessary, it is also possible to graft polar monomers in order to improve the electrolyte impregnability.

The melting point of the polyolefin is preferably 130°C or higher in consideration of the heat in the soldering or manufacturing process of an element. The more preferable melting point of the polyolefin of 150°C allows a virtually problem-free, normal processing. When the glass transition temperature (T_g) of the resin is 10°C or lower, cracking at low temperatures will be reduced. Therefore, polypropylene is preferred among the polyolefin resins. It is particularly preferred to use polypropylene with an intrinsic viscosity $[\eta]$ in the range of 1.5-3.5 dL/g, more preferably, in the range of 2.1-3.3, most preferably, in the range of 2.1-3.0 and having an isotactic index of 93% or higher for its excellent solvent resistance and mechanical properties.

The average pore size of the hydrophilized porous film disclosed in the present invention should be in the range of 0.05-5 μm , preferably, in the range of 0.1-3 μm .

If the average pore size is too small, the ESR change rate will increase due to the viscosity of the electrolyte. For example, when the viscosity of the electrolyte rises due to the change-over time (so-called dry-up), the ESR will increase significantly to cause problems in use. On the other hand, if the average pore size is too large, movement of fine electroconductive

substances cannot be prevented. As a result, the leakage current will increase, or short circuits will occur.

The porosity of the porous film disclosed in the present invention should be in the range of 50-85%, preferably, in the range of 60-75%. If the porosity is lower than 50%, since the amount of retained electrolyte is not sufficient, the ESR will increase due to dry-up. On the other hand, if the porosity is higher than 85%, the mechanical characteristics will be degraded. The frequency of occurrence of pinholes caused by foreign substances will increase, and the possibility of short circuiting also increases.

In the structure viewed from the cross section of the porous film disclosed in the present invention, elliptical pores are layered randomly, and the number of layered elliptical pores present on the cross section in parallel with the maximum strength direction (layer density in the thickness direction) must be 20 or more, preferably, in the range of 25-50. If the layer density in the thickness direction is less than 20, since the amount of retained electrolyte is not sufficient, the ESR will increase due to dry-up. On the other hand, if there is no special limitation on the upper limit of the layer density in the thickness direction, the mechanical characteristics will be degraded significantly, and the possibility of short circuiting will increase when the aforementioned density is more than 250.

If the elliptical pores (empty pores) are layered randomly in the structure viewed from the cross section of the porous film, they can be covered in a wandering fashion when the film is immersed in the surfactant. Since the pores are layered in the thickness direction, an excellent coating film adhesion to the base material (durability) can be realized.

In the present invention, the surfactant used for hydrophilizing the aforementioned porous film by being coated on the inner surfaces of the pores of the porous film can be a nonionic surfactant or a cationic surfactant. The nonionic surfactant is preferred in consideration of its electrical characteristics. Among the nonionic surfactants, polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkylphenol ethers, and fatty acid monoglycerides are particularly preferred because they have good adhesion to the base material of the porous film and affinity (impregnability) with respect to electrolyte and have no adverse effect on the battery's performance. In this case, the number of additional moles of polyoxyethylene is preferably in the range of 4-40. Hexyl groups having 6 carbon atoms or dodecyl groups having 12 carbon atoms are preferably used as the alkyl group in consideration of the adhesivity, affinity (impregnability), and handling property. Also, stearic acid having 18 atom carbons or erucic acid having 22 carbon numbers is preferably used as the fatty acid for the fatty acid monoglyceride due to the reason described above.

Among the cationic surfactants, aliphatic amine salts are preferred. The diethanolamine of lauric acid or oleic acid is particularly preferred in consideration of the adhesivity, affinity,

stability, and handling property. The aforementioned surfactants can be used either alone or as a mixture of several types.

In the present invention, in order to hydrophilize the porous film by coating a surfactant on the inner surface of the pores of the porous film, the surfactant is first dissolved in an organic solvent. It is preferred to use an organic solvent with a low boiling point, such as methanol, ethanol, ethyl acetate, methyl ethyl ketone, etc. The aforementioned porous film can be immersed in this solution, or the solution can be coated or sprayed on the porous film. Then, the porous film is dried under heating at a temperature (conventionally around 100°C), at which the solvent can be evaporated.

After the surfactant is immersed, sprayed, or coated, the porous film can also be stretched monoaxially, biaxially, or multiaxially. The amount of surfactant attached to the porous film (weight base) is conventionally in the range of 2-30%, preferably, in the range of 7-20%. If the amount of surfactant is too small, the hydrophilization effect will not be increased to a certain level. On the other hand, if the amount of surfactant is too large, the pores may be blocked.

The liquid paraffin passing time of the hydrophilized porous film disclosed in the present invention is preferably 5 sec or less, more preferably, in the range of 0.5-3 sec so that both good ESR and mechanical characteristics can be obtained.

The rupture strength of the porous film of the present invention in the length direction is preferably 1.5 kg/15 mm or higher, more preferably, 1.8 kg/15 mm or higher so that good element [illegible; possibly, flexibility] can be realized.

When used as a separator, the thickness of the porous film of the present invention is preferably less than 50 μm , more preferably, in the range of 10-40 μm so that good electric characteristics and mechanical characteristics can be obtained.

Also, when the heat shrinkability at 120°C of the porous film of the present invention is less than 9%, especially, less than 7%, deterioration of the electric characteristics over time caused by seaming of the element can be prevented.

The method to be described below is the most preferred method for manufacturing the hydrophilized porous film of the present invention. It, however, is not the only choice.

First, the polyolefin porous film can be manufactured as follows. 80-240 parts by weight, preferably, 100-200 parts by weight of a phthalate, phosphate or other organic solid used as a plasticizer for vinyl chloride, such as dicyclohexyl phthalate (DCHP) or triphenyl phosphate (PP), are added to 100 parts by weight of a polyolefin resin. After the mixture is melt-extruded, a good solvent for the organic solid, such as trichloromethane, trichloroethane, acetone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, methanol, toluene, or xylene, is used to extract 95% or more, preferably, 98% or more of the aforementioned organic solid.

In this case, in order to randomly layer elliptical holes in the structure viewed from the cross section of the porous film and to have 20 or more layered elliptical pores on the cross section, the melt-extrusion temperature is lowered to about 210°C. When the mixture is molded into a film shape or tube shape, it is drawn at a draft ratio of 6 or higher, preferably, 8 or higher and is cooled for solidification and wound at a temperature higher than the melting point of the organic solid but lower than the melt crystallization temperature of the polyolefin resin. Then, a roll type stretcher or a stenter type stretcher is used to stretch the film 1.5-8 times at least monoaxially at a temperature higher than the glass transition temperature of the polyolefin but lower than the melting point - 10°C. In this way, the porous film of the present invention can be obtained. The porous film is immersed in a solution prepared by dissolving a surfactant in an organic solvent, followed by drying. As a result, the hydrophilized porous film of the present invention is obtained.

The porous film manufactured in this way can display excellent characteristics when used as a separator for batteries. Also, since the porous film of the present invention has a uniform pore size and excellent mechanical characteristics, it can also be used as an excellent microfilter.

Effects of the invention

According to the present invention, when a polyolefin porous film with specified average pore size, porosity, and layer density in the thickness direction is immersed in a surfactant to coat the surfactant on the inner surfaces of the pores, a porous film with excellent wettability with respect to electrolyte and excellent electrolyte retaining property as well as excellent coating film adhesivity (durability) can be obtained. When this porous film is used as a separator for batteries, excellent electrolyte impregnability and retaining property can be obtained, and the change in the electric characteristics over time can be reduced.

[Characteristic evaluation methods and effect evaluation methods]

In the following, the measurement methods and the evaluation methods used in the present invention will be described.

(1) Average pore size

The major and minor axes of the pore size are measured by observing the surface of a sample with a scanning electron microscope (SEM). The combined average of the average major axis and the average minor axis is taken as the average pore size. In this case, if a fibrillar substance (single or multiple types) is present inside the empty pores, it is excluded from the measurement of the average pore size.

(2) Porosity (Pr)

A sample (10x10 cm) is immersed in liquid paraffin for 24 h. After the liquid paraffin on the surface layer is thoroughly wiped off, the weight (W_2) is measured. The empty pore's volume (V_0) is derived from the weight (W_1) of the sample before it is immersed in liquid paraffin and the density (ρ) of the liquid paraffin as follows.

$$V_0 = (W_2 - W_1) / \rho$$

The porosity (Pr) is calculated from the apparent volume (a value calculated from the thickness and size) V and empty pore's volume V_0 .

$$Pr = V_0 / V \times 100 (\%)$$

(3) Layer density in the thickness direction

A sample is frozen at the temperature of liquid nitrogen. A cross section is cut out with a microtome along the maximum strength direction. The observation image of the cross section is taken using a scanning electronic microscope (SEM). The brightness and shade (or strength) information of the image is obtained from the observation image at a specific resolution of 0.01-0.03 μm along the thickness direction. The power spectrum is derived by means of high-speed Fourier transform (FFT). The wave number [main wave number (μm^{-1})] at the maximum peak of the spectrum (excluding the DC component) is derived. The layer density in the thickness direction at that observation spot is derived as (thickness at the observation spot (μm)) \times (the main wave number (μm^{-1})). The aforementioned operation is repeated at least 5 times at any measurement spot, and the average is calculated as the layer density in the thickness direction of that sample. The measurement can be facilitated if the SEM magnification rate is in the range of 3000-10,000.

Reference: "Use of FFT" Published by Sanho, 1981.

(4) Evaluation of hydrophilization

(a) Wetting index (dyne/cm)

The wetting index was measured according to JIS K6782.

(b) Wettability with respect to water

After a sample was maintained at an atmospheric temperature of 25°C for 24 h, the sample was placed on a horizontal surface, and distilled water was dropped from a height of 5-20 mm above the sample. The period from the time when the distilled water contacted the surface of the sample to the time when the water penetrated through the surface of the sample to wet the opposite side was measured and graded as follows.

Judgment

- ⊙: Instantaneous (shorter than 0.5 sec)
- O: Longer than 0.5 sec but shorter than 1.0 sec
- Δ: Longer than 1.0 sec but shorter than 5.0 sec
- x: Longer than 5.0 sec

(c) Wettability with respect to γ -butyrolactone

This property was evaluated in the same way as described in (b) except that γ -butyrolactone was used instead of distilled water.

(5) Durability of hydrophilization (coating film adhesion)

After a sample was treated in boiling water for 10 h and then dried, the wettability was evaluated in the same way as described in (b) of (4).

(6) Liquid paraffin penetration time

A liquid paraffin with a viscosity of 77 ± 1 cSt at 37.8°C as specified in JIS K9003 was used. After the liquid paraffin and a sample were maintained at an atmospheric temperature of 25°C for 24 h, the sample was placed on a horizontal surface, and 0.03-0.06 g of the liquid paraffin was allowed to drop naturally from a height of 5-20 mm above the sample.

The period from the time when the liquid paraffin contacted the surface of the sample to the time when the liquid paraffin penetrated through the surface of the sample to wet the opposite side was measured as the liquid paraffin penetration time (sec).

(7) ESR (equivalent serial resistance)

An electrolyte of 3.1 mS/cm was prepared by dissolving triethylamine and phthalic acid in γ -butyrolactone as described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 61[1986]-187221. The DC resistance component of the porous film at 1 kHz in this electrolyte was measured as the ESR (Ω).

In this case, the value (2.0Ω) of an electrolytic capacitor paper (Manila Paper MER 2.5 50) used as a comparative sample was used as the reference. 1.7Ω or lower was graded as O, 1.8 - 2.2Ω was graded as Δ , and 2.3Ω or higher was graded as x.

The measurement conditions were as follows.

(a) Electrode: Platinum electrode (25 mm square)

Measurement load: 240 g

(b) Impedance measurement device:

AG-4311 LCR Meter (product of Ando Denki K.K.)

Measurement condition: 1 kHz, 5 V range

Application examples

In the following, the present invention will be explained in more detail with reference to application examples.

Application Example 1

100 parts by weight of a polypropylene powder (product of Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., JS type, $[\eta]=2.4$ dl/g, $\Pi=97.5\%$) used as polyolefin resin and 120 parts by weight of dicyclohexyl phthalate (DCHP, product of Osaka Organic Chemical Industries, Co., Ltd.) were melt-blended and pelletized using a biaxial extruder. Then, the obtained pellets were melt-extruded from a T-die at 210°C using a 40-mm extruder, followed by being fed into a 70°C water tank at a draft ratio (linear gap of the T-die/thickness of the cast film) of 7 for cooling and solidification. As a result, a cast film was obtained. The thickness of the obtained film was $80\text{ }\mu\text{m}$.

Then, the cast film was fed into a 45°C 1-1-1-trichloroethane extraction tank, where more than 99% of the added DCH was eliminated.

Subsequently, a roll stretching apparatus was used to stretch the film 3.5 times in the length direction at 120°C . The film was then stretched 1.4 times in the width direction using a stenter, followed by 12 sec of thermal fixing at 145°C . The film was then immersed in a 3% ethanol solution of polyoxyethylenononyl phenyl ether ("Nonypol" 95, product of Sanyo Chemical Industries Ltd.) for 5 sec, followed by 2 min of drying at 100°C .

As shown in Table 1, the film manufactured in this way has excellent hydrophilicity, electrolyte wettability, and hydrophilization durability as well as low ESR and little change in ESR in high-temperature γ -butyrolactone. The film shows excellent characteristics when used as a battery separator.

Application Example 2

A cast film was manufactured in the same way as described in Application Example 1, and extraction was carried out in the same way to remove more than 99% of the added DCHP. The film was stretched 2.7 times in the length direction at 125°C using a roll stretching apparatus. Then, the film was stretched 1.3 times in the width direction using a stenter, followed by 12 sec of thermal fixing at 140°C . Also, a mixture consisting of 2 parts of polyoxyethylene alkyl ether ("Emulsion" 70, product of Sanyo Chemical Industries Ltd.) used as surfactant and 1 part of diethanolamine laurate used as the fatty acid amine was dissolved in ethanol to obtain a 3% solution. The aforementioned film was immersed in this solution for 5 sec, followed by

2 min of drying performed at 100°C.

As shown in Table 1, the film manufactured in this way has excellent hydrophilicity, electrolyte wettability, and hydrophilization durability. Like the film obtained in Application Example 1, this film can display excellent electric characteristics and reliability when used as a separator.

Application Example 3

100 parts by weight of high-density polyethylene (product of Mitsui Petrochemical Co., Ltd., "HI-Zex" 3300] used as polyolefin resin and 110 parts by weight of dicyclohexyl phthalate were melt-blended and pelletized. The obtained pellets were extruded from a T-die at 220°C using a 40-mm extruder, followed by being fed into a 65°C water tank at a draft ratio of 9 for cooling and solidification. As a result, a nonstretched sheet was obtained. The thickness of the obtained sheet was 60 µm. Then, the sheet was fed into a 45°C 1-1-1-trichloroethane extraction tank, where more than 99% of the additive was eliminated. Subsequently, a roll stretching apparatus was used to stretch the sheet 2.5 times in the length direction at 120°C, followed by thermal fixing at 123°C. The film was then immersed in a 3% ethanol solution of a mixture consisting of 2 parts of polyoxyethylenenonyl phenyl ether and 1 part of monoglyceride stearate for 5 sec, followed by 2 min of drying at 100°C.

The evaluation results of the obtained hydrophilized porous film are listed in Table 1. This film has excellent hydrophilicity, electric characteristics, and reliability like the film obtained in Application Example 1.

Comparative Examples 1, 2, 3

Porous films were manufactured in the same way as in Application Examples 1, 2, and 3 except for omitting the surfactant treatment used in Application Examples 1, 2, and 3. The characteristics of the films are listed in Table 1. All of these films have low wetting tension. Wetting of water and γ -butyrolactone are poor, and the ESR is large.

Comparative Example 4

A 30-µm-thick film was manufacturing using the same raw material composition as well as the same extruding and casting apparatuses used in Application Example 1.

Then, the film was fed to a 45°C 1-1-1-trichloroethane extraction machine, where more than 99% of the additive DCHP was removed. Then, the film was immersed in a surfactant and dried in the same way as described in Application Example 1.

The characteristics of this porous film are listed in Table 1. When the average porosity is small, wetting of water and γ -butyrolactone becomes poor. The ESR drops after immersing in γ -butyrolactone at 100°C. The long-term reliability is poor.

Comparative Example 5

Polypropylene with $[\eta]=1.9$ was used as the polyolefin resin, and water-tank casting (70°C) was performed at a draft ratio of 5 to obtain a 20- μm -thick film from a nozzle set to 210°C. After the film was annealed at 130°C for 5 min, it was stretched 1.75 times at a stretching rate of 100°C/min at 95°C, followed by 3 min of annealing at 135°C. As a result, a porous film was obtained. The film was hydrophilized using a surfactant in the same way as described in Application Example 1. The characteristics of the obtained film are listed in Table 1. The film has a small average pore size and low empty pore rate as well as poor hydrophilization durability and long-term reliability of ESR.

Table 1

		(3) 基 材	(4) 平均孔径 (μm)	(5) 空孔率 (%)	(6) 厚み方向 層密度	(7) 親 水 性 評 価			(11) 親水化の 耐久性	(12) 浸/ラ 透長時間 (sec)	(13) ESR		(14)
						(8) 濡れ指数	(9) 水に対する 濡れ性	(10) γ -ブチロラクトン 濡れ性			浸漬前	浸漬後*	
(1)	実施例 1	PP*1	0.7	60	48	58<	○	○	○	1.5	○	○	
	・ 2	PP	0.4	65	60	57	○	○	○	2.0	○	○	
	・ 3	PE*2	0.8	68	42	58<	○	○	○	1.5	○	○	
(2)	比較例 1	PP	0.7	65	48	30	×	×	—	0.8	×	×	
	・ 2	PP	0.4	60	60	30	×	×	—	1.7	×	×	
	・ 3	PE	0.8	68	42	31	×	△	—	1.0	×	×	
	・ 4	PP	0.03	52	24	56	△	△	△	6.0	△	×	
	・ 5	PP	0.02	45	150	58<	△	○	△	3.0	○	×	

*1 Polypropylene

*2 High-density polyethylene

*3 Value after immersed in 100°C γ -butyrolactone for 8 h

- Key:
- 1 Application Example ____
 - 2 Comparative Example ____
 - 3 Base material
 - 4 Average pore size
 - 5 Empty pore rate
 - 6 Layer density in the thickness direction
 - 7 Hydrophilization evaluation
 - 8 Wetting index
 - 9 Wettability with respect to water

- 10 Wettability with respect to γ -butyrolactone
- 11 Hydrophilization durability
- 12 Liquid paraffin penetration time
- 13 Before immersion
- 14 After immersion

Brief description of the figures

Figure 1 shows the crystalline structure on the surface of the hydrophilized polyolefin porous film of the present invention under observation by a scanning electron microscope (total magnification: 10,000).

Figure 2 shows the crystalline structure of the cross section (total magnification: 10,000).



Figure 1



Figure 2

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-186752

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)7月26日

H 01 M 2/16
C 25 B 13/02
13/08

3 0 1
3 0 1

P-6435-5H
6686-4K
6686-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 親水化されたポリオレフィン微孔性膜及び電池用セパレータ

⑯ 特 願 昭63-9258

⑰ 出 願 昭63(1988)1月18日

⑱ 発 明 者 土 屋 勝 洋 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑲ 発 明 者 伊 藤 達 也 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑳ 発 明 者 矢 部 健 次 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

親水化されたポリオレフィン微孔性膜及び電池
用セパレータ

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン樹脂からなる微孔性膜であ
って、平均孔径0.05~5 μ m、空孔率50~
85%、微孔膜の断面から見た構造において、楕
円孔がランダムに積層され、かつ最大強度方向に
平行な断面に見出される楕円孔の積層数(厚み方
向層密度)が20以上である微孔性膜の微孔内表
面が界面活性剤で被覆され親水化されたポリオレ
フィン微孔性膜。

(2) 界面活性剤が、ポリオキシエチレンアルキ
ルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェ
ノールエーテル類、脂肪酸モノグリセリド及び脂
肪族アミン塩類から選ばれた少なくとも1種であ
る請求項1記載の親水化されたポリオレフィン微
孔性膜。

(3) 請求項1記載の親水化されたポリオレフィ

ン微孔性膜からなる電池用セパレータ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電解コンデンサ、電気2重層コンデ
ンサ、Li電池バッテリー等のセパレータとして
用いられる親水化されたポリオレフィン微孔性膜
およびこれを用いた電池用セパレータに関するも
のである。

〔従来の技術〕

親水化された微孔性膜としては、疎水性多孔質
膜(ポリオレフィン)の微孔内表面の一部または
全部がポリエチレングリコールで被覆され親水化
されたもの(例えば特開昭59-24732号公報)や、
微細孔表面の少なくとも一部がプロピレングリコ
ールモノ脂肪酸エステルにより被覆されている空
孔率20~90容量%の親水化された疎水性多孔
質膜(例えば特開昭61-71803号公報)が知られて
いる。

〔発明が解決しようとする課題〕

電解コンデンサ、Li電池等の電解液としては

一般にプロピレンカーボネート、 α -ブチロラクトン、スルフォランなどの高沸点溶媒が好んで用いられる。ところが、これらの高沸点溶媒は表面張力が30~40 dyne/cm と高く、そのため従来の親水化された微孔性膜では、電解液に対する濡れ性(含浸性)が悪く、また電解液の保持力に劣るため、その結果、等価直列抵抗(ESR)が高くなるという問題があった。また界面活性剤と微孔性膜との塗膜接着性に劣り、該電解液に浸されやすく、親水化の効果が消滅する等の欠点があった。

本発明は、かかる問題点を改善し、電池用セパレータとして使用する際に、電解液に対する濡れ性が良く、かつ電解液の保持性に優れ、また電解液に浸されにくい、塗膜接着性の強い親水化されたポリオレフィン微孔性膜を提供することを目的とする。

[課題を解決するための手段]

本発明は、上記目的を達成するために、次の構成を有する。すなわち本発明は、ポリオレフィン

で好ましい。また、該樹脂のガラス転移温度(T_g)は、10℃以下であると低温時のクラックの発生が減少するので好ましく、以上の観点から、ポリオレフィン樹脂の中でもポリプロピレンが好適である。さらにポリプロピレンの中でも、好ましくは極限粘度 $[\eta]$ が1.5~3.5 dl/g、より好ましくは2.1~3.3、更に好ましくは2.1~3.0、アイソタクチックインデックス(II)が93%以上のものが、耐溶剤性、機械特性に優れるので好ましい。

つぎに本発明親水化された微孔性膜の平均孔径は、0.05~5 μ mであることが必要であり、好ましくは0.1~3 μ mである。

平均孔径が小さ過ぎる場合、電解液の粘度によりESRの変化率が增大し、例えば経時変化(いわゆるドライアップ)により電解液の粘度が上昇する時に著しくESRが増大するために使用上問題を生ずる。一方、平均孔径が大き過ぎる場合、微細な導電物質の移動を防ぐことができず、濡れ電流の増大あるいは、ショートの問題を生ずる。

樹脂からなる微孔性膜であって、平均孔径0.05~5 μ m、空孔率50~85%、微孔膜の断面から見た構造において、楕円孔がランダムに積層され、かつ最大強度方向に平行な断面に見出される楕円孔の積層数(厚み方向層密度)が20以上である微孔性膜の微孔内表面が界面活性剤で被覆され親水化されたポリオレフィン微孔性膜及び該微孔性膜からなる電池用セパレータに関するものである。

本発明において、ポリオレフィン樹脂とは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、メチルブテン、メチルペンテン等の α オレフィンの重合体あるいは共重合体であるが、この中でも、結晶性の優れた、立体規則性の高いホモポリマーが好ましいが、電解液含浸性を良好とする上で必要に応じ、極性モノマーをグラフトしてもよい。

該ポリオレフィンの融点は、素子の半田付けあるいは製造工程でかかる熱を考慮すると、130℃以上であると好ましいが、特に150℃であれば、通常プロセスではほとんど問題を生じないの

生ずる。

次に本発明微孔性膜の空孔率は、50~85%であることが必要であり、好ましくは60~75%である。空孔率が50%未満では電解液保持量が十分でないことにより、ドライアップによるESR増大が大きく問題を生ずる。一方空孔率が85%を越えると、機械特性が低下し異物によるピンホールの発生頻度が増大しショート率が増大する。

また本発明微孔膜の断面から見た構造において楕円孔がランダムに積層され、かつ最大強度方向に平行な断面に見出される楕円孔の積層数(厚み方向層密度)が20以上であることが必要であり、好ましくは25~50である。厚み方向層密度が20未満であると、電解液保持量が十分でなく、ドライアップによるESR増大が大きく問題を生ずる。一方厚み方向層密度の上限は特に限定されないが250を越えると機械特性が著しく低下しショート発生率が増大する。

ここで微孔性膜の断面から見た構造において、

楕円孔(空孔)がランダムに積層されていることにより界面活性剤を浸漬した時、その細孔を迷路的に被覆でき、この細孔が厚み方向に積層されていることにより基材との塗膜接着性(耐久性)に優れたものが得られたと推測される。

本発明において、上記微孔性膜の微孔内表面を界面活性剤で被覆し親水化するための界面活性剤としてはノニオン界面活性剤およびカチオン界面活性剤が適用できる。そのなかでもノニオン界面活性剤は電気特性の点で好ましい。さらにノニオン界面活性剤のなかでも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、および脂肪酸モノグリセリドが基材微孔性膜との接着性、電解液に対する親和性(含浸性)、また電池性能に悪影響を及ぼすことが少ないから特に好ましい。ここでポリオキシエチレンの付加モル数は4~40、アルキル基としては、炭素数6のヘキシルから炭素数12のドデシルが、接着性、親和性(含浸性)、取扱い性の点で特に好ましい。また脂肪酸モノグリセ

リドの脂肪酸としては炭素数18のステアリン酸から炭素数22のエルカ酸が上記理由から好ましい。

またカチオン界面活性剤のなかでは、脂肪族アミン塩類が好ましく、ラウリン酸またはオレイン酸のジエタノールアミンが接着性、親和性、安定性、取扱い性の点で特に好ましい。また上記界面活性剤は単独で使用してもよく、複数混合して使用して良いのはもちろんである。

本発明において、微孔性膜の微孔内表面を界面活性剤で被覆し親水化するには、まず界面活性剤を有機溶媒等に溶解させる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどの低沸点有機溶媒が好ましい。該溶液中に上記特定の微孔性膜を浸漬させるか、または溶液を噴霧あるいは塗布する。次いで、使用した溶剤等を蒸発させうる温度(通常100℃程度)で加熱乾燥する。

また、界面活性剤を浸漬、噴霧あるいは塗布したのち、微孔性膜を一軸、二軸あるいは多軸に延

伸してもよい。また微孔性膜に対する界面活性剤の付着量は(重量基準)は通常2~30%、好ましくは7~20%である。付着量が余り多過ぎても親水化の効果は一定以上にあがらないばかりか、逆に細孔のふさがりとなりやすい。

また、本発明において親水化された微孔性膜の流動パラフィン透過時間は5秒以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5~3秒としておくと、ESR、機械特性共に良好となるので好ましい。

さらに、本発明微孔性膜は、取扱い上、長手方向の破断強度が1.5kg/15mm以上、さらに好ましくは1.8kg/15mm以上であると素子巻性が良好となるので好ましい。

本発明微孔性膜の厚みは、特にセバレータとして使用する際には、50μm未満、特に10~40μmの範囲のものが、電気特性、機械特性とも良好であるので好ましい。

また本発明微孔性膜の120℃の熱収縮率を9%未満、好ましくは7%未満としておくと、素子

の巻締まり等の発生による電気特性の経時悪化を防止できるので好ましい。

本発明の親水化された微孔性膜を製造する方法としては次に述べる方法が最も好ましいものであるが、もちろんこれに限定されるものではない。

まずポリオレフィン微孔性膜は以下のようにして製造することができる。ポリオレフィン樹脂100重量部に、ジシクロヘキシルフタレート(DCHP)又はトリフェニルフォスフェイト(TPP)のような塩化ビニル等の可塑剤として使用されているフタル酸エステル又はリン酸エステル等の有機固体80重量部から240重量部、好ましくは100重量部から200重量部を配合し、溶融押出しした後、トリクロルメタン、トリクロルエタン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、メタノール、トルエン、キシレン等の有機固体の良溶媒を用いて、上記有機固体の添加量の95%以上を抽出するのが好ましく、より好ましくは98%以上である。

このとき、微孔膜の断面から見た構造が楕円孔

でランダムに積層され、かつ断面における楕円孔の積層数を20以上とするために、溶融押出温度を210℃程度と低くし、フィルム状またはチューブ状に成形する際に、6以上好ましくは8以上のドラフト比で引取り、該有機固体の融点以上、該ポリオレフィン樹脂の溶融結晶化温度以下で冷却固化し巻取る。さらにロール式延伸機あるいは、ステンタ式延伸機を用いて少なくとも一軸に該ポリオレフィンのガラス転移温度以上、融点-10℃以下の温度で1.5~8倍に延伸することにより本発明の微孔性膜を得ることができる。この微孔性膜に有機溶媒等に溶解させた該界面活性剤を浸漬し、乾燥することによって本発明の親水化された微孔性膜を得ることができる。

こうして得られた微孔性フィルムは特に電池用セバレータとして優れた特性を有するばかりでなく孔径の均一性、機械特性にすぐれるため、マイクロフィルタにも優れた特性を発揮する。

【発明の効果】

本発明はポリオレフィン微孔性膜の平均孔径、

とった後の重量(W_2)を測定し、該試料の浸漬前の重量(W_1)及び流動パラフィンの密度(ρ)より空孔体積(V_0)を次式で求める。

$$V_0 = (W_2 - W_1) / \rho$$

空孔率(Pr)は、見掛け体積(厚み、寸法より計算される値) V と空孔体積 V_0 より計算される。

$$Pr = V_0 / V \times 100 (\%)$$

(3) 厚み方向層密度

サンプルを液体窒素温度で凍結し、最大強度方向にそってマイクロトームで断面を切り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)にて断面の観察像を捕らえる。この観察像により厚み方向に沿って空間分解能0.01~0.03 μm にて該像の明暗(あるいは強度)情報を取り出し、高速フーリエ交換(FFT)より該パワースペクトルを求め、該スペクトルの最大ピーク(直流成分を除く)の波数[主要波数(μm^{-1})]を求め、該測定点での厚み方向層密度を、(該測定点での厚み(μm)) \times (該主要波数(μm^{-1}))で求める。以上の操

空孔率および厚み方向層密度を特定化したものに界面活性剤を浸漬し内表面を被覆したことにより、電解液に対する濡れ性および保持性に優れ、かつ塗膜接着性(耐久性)に優れたものが得られる。したがって電池用セバレータとして用いた場合に、電解液含浸性、保持性に優れ、電気特性の経時変化が少ない。

【特性の測定方法及び効果の評価方法】

次に本発明に関する測定方法及び評価方法について、まとめて示す。

(1) 平均孔径

サンプル表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察により孔径の長軸及び短軸を測定し、平均長軸及び平均短軸の相乗平均を平均孔径とする。なおこのとき、空孔の内部にフィブリル状物(単数あるいは複数)がある場合、このフィブリル状物は平均孔径の測定より除外する。

(2) 空孔率(Pr)

試料(10 \times 10cm)を流動パラフィンに24時間浸漬し、表層の流動パラフィンを十分に拭き

作を任意の測定点について少なくとも5回行ないその平均をもって、該サンプルの厚み方向層密度とする。なお、SEMの倍率は、3000~10000倍が測定し易い。

参考文献:「FFTの使い方」産報出版、1981年

(4) 親水化評価

(a) 濡れ指数(dyne/cm)

JIS K6782に準じて測定した。

(b) 水に対する濡れ性

サンプルを雰囲気温度25℃にて24時間保持後、サンプルを水平面におき、サンプル上5~20mmの高さより蒸留水を滴下させる。このとき蒸留水がサンプル面に接した時より、サンプル面を透過し、反対面を湿すまでの時間を測定下記のランクで示した。

判定

◎: 瞬時(0.5秒以下)

○: 0.5秒を越え1.0秒未満

△: 1.0秒を越え5.0秒未満

×: 5.0秒を越えるもの

(c) アブチロラクトンに対する濡れ性

(b) の水に対する濡れ性の蒸留水に代えてアブチロラクトンにした以外は(b) とまったく同様にして評価した。

(5) 親水化の耐久性 (塗膜接着性)

サンプルを沸騰水で10時間処理し、乾燥し(4)の(b) とまったく同様にして濡れ性を評価した。

(6) 流動パラフィン透過時間

JIS K9003に規定された、37.8℃における粘度が 77 ± 1 センチストークスの流動パラフィンを使用し、流動パラフィン及びサンプルを雰囲気温度25℃にて24時間保持後、サンプルを水平面におき、サンプル上5~20mmの高さより流動パラフィン0.03~0.06gを自然落下させる。

このとき流動パラフィンがサンプル面に接した時より、サンプル面を透過し反対面を湿すまでの時間を測定し流動パラフィン透過時間(秒)とする。

(7) ESR (等価直列抵抗)

4 dl/g、 $\eta = 97.5\%$ 100重量部とジシクロヘキシルフタレート(DCHP、大阪有機化学工業製)120重量部とを二軸押出機を用いて熔融ブレンドし、ペレット化した。次に、これを40mm押出機を用いて210℃のTダイより熔融押し出し、ドラフト比(Tダイリップ間隙/キャストフィルム厚み)7にて70℃の水槽に導き冷却固化しキャストフィルムを得た。こうして得られたフィルムは厚み80μmであった。

次に、該キャストフィルムを45℃の1-1-1-トリクロロエタン抽出槽に導いて抽出を行ない、添加したDCHPの99%以上を取除いた。

引続き、ロール延伸装置を用いて長手方向に120℃にて3.5倍に延伸し、ステンターにて幅方向に1.4倍延伸し145℃にて12秒熱固定を行なった。該フィルムをポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル(“ノニポール”95、三洋化成工業製)のエタノール3%溶液に5秒間浸漬し、100℃で2分間乾燥した。

こうして得られた膜は、第1表に示す通り親水

特開昭61-187221に基づきアブチロラクトンにトリエチルアミン、フタル酸を溶解し3.1mS/cmの電解液を用意した。この電解液中での微孔性膜の1kHzでの直流抵抗成分をESR(Ω)とした。

ここで、比較サンプルとして、電解コンデンサ紙(マニラ紙HER2.550)の値(2.0Ω)を基準とし、1.7Ω以下を○、1.8~2.2Ωを△、2.3Ω以上を×とした。

尚、測定条件は次の通り。

(a) 電極：白金電極(25mm角)

測定荷重240g

(b) インピーダンス測定機：

AG-4311 LCR METER (安藤電気製)

測定条件：1kHz、5Vレンジ

〔実施例〕

次に実施例に基づいて本発明について説明する。

実施例1

ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレンパウダー(三井東圧製、JSタイプ、 $[\eta] = 2$ 、

性および電解液の濡れ性、さらに親水化の耐久性に優れ、ESRも小さくまた高温アブチロラクトン中でのESR変化も小さく、電池用セパレータとして優れる特性を有することが分かる。

実施例 2

実施例1と同様にしてキャストフィルムを得、同様にして抽出を行ない、添加したDCHPの99%以上を取除いた。該フィルムをロール延伸装置を用いて長手方向に125℃にて2.7倍延伸し、続いてステンターにて幅方向に1.3倍延伸し140℃にて12秒間熱固定を行なった。また界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル(“エマルミン”70、三洋化成工業製)2部と脂肪酸アミンとしてラウリン酸ジエタノールアミン1部の混合物をエタノールに溶かし3%溶液を調整し上記フィルムに5秒間浸漬し、100℃で2分間乾燥した。

かくして得られた膜は第1表に示すように親水性、電解液の濡れ性および親水化の耐久性に優れ、実施例1同様セパレータとして優れた電気特性及

び信頼性を有することが分かる。

実施例 3

ポリオレフィン樹脂として高密度ポリエチレン〔三井石油化学聯製、“HI-Zex”3300、100重量部とジシクロヘキシルフタレート110重量部とを熔融ブレンドし、ペレット化した。次に、これを40mm押出機を用いて220℃のTダイより熔融押し出し、ドラフト比9にて65℃の水槽に導き冷却固化し未延伸シートを得た。こうして得られたシートの厚みは60μmであった。次に該シートを45℃の1-1-1 トリクロルエタン抽出槽に導いて抽出を行ない、添加剤の99%以上を取除いた。該シートをロール延伸装置を用いて長手方向に120℃にて2.5倍延伸し、123℃で熱固定した。該シートをポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル2部ノステアリン酸モノグリセリド1部の混合液のエタノール3%溶液に5秒間浸漬し、100℃で2分間乾燥した。

こうして得られた親水化された微孔性膜の評価結果を第1表にまとめて示すが、実施例1と同様

優れた親水性と電気特性及び信頼性を有していることが分かる。

比較例 1, 2, 3

実施例1, 2, 3を界面活性剤で処理しなかった以外は実施例1, 2, 3と同様にして微孔性膜を製造した。第1表にその特性を示すが、いずれも濡れ張力が低く、水およびアブチロラクトンの濡れが悪く、ESRが大きいものであった。

比較例 4

実施例1とまったく同様の原料組成、押出、キャスト装置を用いて厚み30μmのフィルムを得た。

次に該フィルムを45℃の1-1-1 トリクロルエタン抽出槽に導いて抽出を行ない、添加剤DCHPの99%以上を取除いた。続いて該フィルムを実施例1とまったく同様に界面活性剤に浸漬、乾燥した。

本微孔性膜の特性を第1表にまとめて示すが、平均空孔率が小さいと、水およびアブチロラクトンの濡れが悪く、100℃、アブチロラクトン浸

漬後のESRが低下しており、長期信頼性の点で劣ることがわかる。

比較例 5

ポリオレフィン樹脂として、 $[\eta] = 1.9$ のポリプロピレンを用い、210℃に設定された口金より、ドラフト比50で水槽キャスト(70℃)し25μmのフィルムを得た。該フィルムを130℃で5分間アニールしたのち95℃で延伸速度100%/分で1.75倍延伸し、135℃で3分間アニールし微孔性膜を得た。該膜を実施例1と同様に界面活性剤で親水化処理を行なった。得られた膜の特性を第1表に示したが、平均空孔径が小さく、空孔率が低いものであり、親水化の耐久性およびESRの長期信頼性に劣るものであった。

第 1 表

	基 材	平均孔径 (μm)	空孔率 (%)	厚み方向 面密度	親 水 化 評 価			親水化の 耐久性	流バラ 透過時間 (sec)	ESR	
					濡れ指数	水に対する 濡れ性	γ -ブチロラクトン 濡れ性			浸漬前	浸漬後 ^{*3}
実施例 1	PP ^{*1}	0.7	60	48	58<	○	○	○	1.5	○	○
・ 2	PP	0.4	65	60	57	○	○	○	2.0	○	○
・ 3	PE ^{*2}	0.8	68	42	58<	○	○	○	1.5	○	○
比較例 1	PP	0.7	65	48	30	×	×	—	0.8	×	×
・ 2	PP	0.4	60	60	30	×	×	—	1.1	×	×
・ 3	PE	0.8	68	42	31	×	△	—	1.0	×	×
・ 4	PP	0.03	52	24	56	△	△	△	6.0	△	×
・ 5	PP	0.02	45	150	58<	△	○	△	3.0	○	×

- ^{*1} ポリプロピレン
^{*2} 高密度ポリエチレン
^{*3} 100℃ γ -ブチロラクトン8時間浸漬後の値

4. 図面の簡単な説明

第1図は走査電子顕微鏡で観察した本発明にかかる親水化されたポリオレフィン微孔性膜の表面結晶構造である(総合倍率10000倍)。

第2図はその断面結晶構造である(総合倍率10000倍)。

特許出願人 東レ株式会社



第 1 図

BEST AVAILABLE COPY



第 2 図

BEST AVAILABLE COPY

HYDROPHILIC POLYOLEFIN MICROPOROUS MEMBRANE AND CELL SEPARATOR

Patent Number: JP1186752
Publication date: 1989-07-26
Inventor(s): TSUCHIYA KATSUHIRO; others: 02
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP1186752
Application Number: JP19880009258 19880118
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M2/16; C25B13/02; C25B13/08
EC Classification:
Equivalents: JP2569680B2

Abstract

PURPOSE: To improve the wetting property to the electrolyte, the holding capacity of the electrolyte, and the adhesive property of the spread film, by specifying the mean pore diameter, the porousness rate, and the density of layer in the thickness direction, of a polyolefin microporous membrane, and soaking it in a surface active agent to cover its inner surface.

CONSTITUTION: A microporous membrane which consists of a polyolefin resin, with the mean bore 0.05 to 5mm, the porousness rate 50 to 85 %, with a structure observed from the section in which oval holes are laminated at random, and with the laminated layer numbers (thickness direction density) of the oval holes found in the parallel sections in the largest strength direction, 20 or more, is used. The inner surface of the micropores of the microporous membrane are covered with a surface active agent to make into a hydrophilic surface. Consequently, a hydrophilic polyolefin microporous membrane of a good wetting property, an excellent electrolyte holding capacity, and a strong spread film adhesive property can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

BEST AVAILABLE COPY